

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168429

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-365167

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.2001

(72)Inventor : SHOJI YOSHIHIRO

INOMATA HIDEYUKI

TAKAHASHI MASATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the large current discharge property and the cycle property of a nonaqueous electrolyte secondary battery using covered graphite particles as a negative electrode active material wherein a carbonaceous matter with a low crystallinity is used as the covering layer.

SOLUTION: This is the covered graphite particle in which the graphite with the Lc value 150 \AA or more, Ld value of 3.38 \AA or less is used as the main material, the carbonaceous matter with the low crystallinity are covered on the face, and the ratio (I1360/I1580) of a peak intensity (I1360) at around 1,360 cm^{-1} and the peak intensity at around 1,580 cm^{-1} (I1580) in an argon laser Raman spectrometry of a wave length 5,145 \AA is 0.17 or more and 0.23 or less, along with the covered graphite particle characterized by the half-peak value range of the peak at around 1,580 cm^{-1} being 19 or more and 28 or less, a negative electrode in which a conductive carbon powder having 10 m^2/g or more of specific surface area is contained at the rate of 1 pts.wt. or more and 10 pts.wt. or less against the coated graphite particle is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-168429

(P2003-168429A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-365167(P2001-365167)

(22)出願日 平成13年11月29日(2001.11.29)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 猪俣 秀行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 結晶化度の低い炭素質を被覆層とする被覆黒鉛粒子を負極活物質として用いた非水電解質二次電池の大電流放電特性やサイクル特性を改善する。

【解決手段】 L c 値が150 Å以上、d 値が3.38 Å以下の黒鉛を主材とし、この表面に結晶化度の低い炭素質が被覆された被覆黒鉛粒子であって、波長5145 Åのアルゴンレーザーラマン分光測定における1360 cm⁻¹付近のピーク強度(I₁₃₆₀)と1580 cm⁻¹付近のピーク強度(I₁₅₈₀)の比[I₁₃₆₀/I₁₅₈₀]が0.17以上0.23以下であり、1580 cm⁻¹付近のピークの半値幅が19以上28以下であることにより特徴付けられる被覆黒鉛粒子と共に、比表面積が10 m²/g以上の導電性炭素粉末を前記被覆黒鉛粒子に対して1質量部以上10質量部以下の割合で含む負極を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Lc 値が 150 \AA 以上、 d 値が 3.38 \AA 以下の黒鉛を主材とし、前記黒鉛に前記黒鉛よりも結晶化度の低い炭素質が被覆された被覆黒鉛粒子を負極活物質とする負極と、リチウムを吸蔵・放出可能な材料を正極活物質とする正極と、電解質塩と有機溶媒とを含む非水電解液と、を有する非水電解質二次電池であって、前記被覆黒鉛粒子は、波長 5145 \AA のアルゴンレーザーラマン分光測定における 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1360}) と 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1580}) の比 [I_{1360} / I_{1580}] が 0.17 以上 0.23 以下であり、 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 19 以上 28 以下であることにより特徴付けられ、前記負極は、前記被覆黒鉛粒子と共に、前記被覆黒鉛粒子に対し 1 質量部以上 10 質量部以下の割合で添加された比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電性炭素粉末を含む、非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1において、前記導電性炭素粉末の比表面積が、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 請求項1または2において、前記導電性炭素粉末が、気相成長炭素繊維であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項4】 請求項3において、前記気相成長炭素繊維の比抵抗が、 $0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $0.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項5】 請求項3または4において、前記気相成長炭素繊維の平均直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】 請求項3、4または5において、前記気相成長炭素繊維の平均繊維長が $10 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる黒鉛を負極活物質とする非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる黒鉛を負極活物質とする非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く高起電力であるので、携帯電子機器の駆動電源として普及している。このような非水電解質二次電池の一層の高容量化を図るためには、リチウムイオンをより多く吸蔵放出できる負極活物質を用いる必要がある。

【0003】 黒鉛などの結晶化度の高い炭素材料は、リ

チウムイオンの吸蔵放出量が多いので、非水電解質二次電池用の負極活物質として有用であるが、黒鉛は、電解液に濡れにくい、電解液と反応し易い、充放電により結晶構造が破壊され易い等の性質を有するため、実際の電池においては、その高い発電能力を十分に引き出すことができない。

【0004】 そこで、特開平4-368778号公報や特開平10-284080号公報、特開2000-306582号公報などにおいては、黒鉛等の表面を非晶質炭素で覆った非晶質炭素被覆黒鉛を負極活物質として用いる技術が提案されている。これらの技術によると電解液との濡れ性や反応性等を改善できるので、非水電解質二次電池の充放電効率を向上させることができる。

【0005】 しかし、非晶質炭素は導電性が低いので、これらの技術を適用すると、非晶質炭素を被覆していない黒鉛を用いた電池に比較し、大電流放電特性が低下し、またサイクル劣化に伴う容量低下が大きくなるという新たな問題を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解消し、充放電効率に優れ且つ大電流放電特性やサイクル特性にも優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するための、本発明は次のように構成されている。 Lc 値が 150 \AA 以上、 d 値が 3.38 \AA 以下の黒鉛を主材とし、前記黒鉛に炭素質が被覆された被覆黒鉛粒子を負極活物質とする負極と、リチウムを吸蔵・放出可能な材料を正極活物質とする正極と、非水電解液と、を有する非水電解質二次電池であって、前記被覆黒鉛粒子は、波長 5145 \AA のアルゴンレーザーラマン分光測定における 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1360}) と 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1580}) の比 [I_{1360} / I_{1580}] が 0.17 以上 0.23 以下であり、 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 19 以上 28 以下であることにより特徴付けられ、前記負極は、前記被覆黒鉛粒子と共に、前記被覆黒鉛粒子に対し 1 質量部以上 10 質量部以下の割合で添加された、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粒子を含むことを特徴とする。

【0008】 上記構成の非水電解質二次電池は、波長 5145 \AA のアルゴンレーザーラマン分光測定における 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1360}) と 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1580}) の比 [I_{1360} / I_{1580}] が 0.17 以上 0.23 以下であり、 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 19 以上 28 以下であることにより特徴付けられる被覆黒鉛粒子を負極活物質とするが、このような被覆黒鉛粒子は、核となる黒鉛が前記黒鉛よりも結晶化度の低い炭素質で覆われているので電解液との濡れ性がよいとともに、電解液に対する副次

的な反応性が低い。また黒鉛構造の崩壊も抑制される。

【0009】また、上記構成の負極は、上述の被覆黒鉛粒子とともに、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粒子が被覆黒鉛粒子に対して1質量部以上10質量部以下の割合で添加され構成されているが、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粒子は、負極内にあって良好な導電パスを形成し被覆黒鉛粒子相互間の導電性を確保する。よって、黒鉛表面をこれよりも結晶化度の低い炭素質で被覆することによるマイナス要因（導電性の低下）を補うことができ、黒鉛の優れたリチウムイオン吸蔵放能力（充放電効率）を十分に生かすことができる。この結果、上記構成によると、充放電効率に優れ且つ大電流放電特性やサイクル特性にも優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0010】なお、上述のような被覆黒鉛粒子の比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい。したがってこれに添加される導電性炭素材料は、被覆黒鉛粒子とは性状が異なるものである。

【0011】上記構成は、更に次のようにすることができる。すなわち、前記導電性炭素粉末の比表面積を、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。また前記導電性炭素粉末として、気相成長炭素繊維を用いることができる。また、この気相成長炭素繊維の比抵抗を、 $0.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、 $0.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることができる。また、この気相成長炭素繊維の平均直径を、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、この気相成長炭素繊維の平均繊維長を、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】実施例に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

【0013】《第一実施例群》

（実施例1-1～1-3）

〈正極板の作製〉平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末（正極活物質）と、人造黒鉛粉末（導電剤）とを質量比9：1で混合して正極合剤となし、この正極合剤と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）にポリフッ化ビニリデンを5質量％溶かした結着剤溶液とを、固形分の質量比で95：5となるように混練して正極活物質スラリーを調製した。

【0014】上記正極活物質スラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し乾燥して、それぞれの面に厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。次いでこのものを圧縮して活物質の充填密度が $3.4\text{ g}/\text{cm}^3$ の電極板を作製した、この後、この正極板を所望の大きさに切断し、更に 150°C 2時間の真空乾燥を行い、電池用の正極板を完成させた。

【0015】〈負極板の作製〉リン片状の天然黒鉛（d

値： $3.356\text{ }\text{\AA}$ 、 L_c 値： $1000\text{ }\text{\AA}$ 、平均粒径： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）に石油ピッチ（軟化点： 250°C ）を混合して加熱しながら良く混練し、不活性雰囲気中で約 1000°C ・2時間の焼成を行った。この後焼成物を粉砕し分級して平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の被覆黒鉛粒子を作製した。

【0016】この被覆黒鉛粒子は、混練する前の天然黒鉛量と混練後の被覆黒鉛量との質量変化からして、天然黒鉛の表面に約3％量（天然黒鉛に対する％）の炭素質成分が被覆されているものと考えられた。また、この被覆黒鉛粒子について、波長 $5145\text{ }\text{\AA}$ のアルゴンレーザーラマン分光法でスペクトルを測定したところ、 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度（ I_{1360} ）に対する 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度（ I_{1580} ）の比（ I_{1360}/I_{1580} ）が0.20であり、 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が23であった。このことから、この被覆黒鉛粒子は、天然黒鉛の表面に約3％量の非晶質炭素質成分が被覆されたものであると考えられた。

【0017】上記被覆黒鉛粒子と、固形分48％のスチレンブタジエンゴム（SBR）のディスパージョンとを水に分散させ、導電性炭素粉末として気相成長炭素繊維（平均繊維径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ ）を上記被覆黒鉛粒子の質量に対して、1質量％（S1）、5質量％（S2）、10質量％（S3）となるように添加し、更に増粘剤であるカルボキシメチルセルロース（CMC）を適量加えてS1～S3の負極活物質スラリーを作製した。この負極活物質スラリーは、乾燥後の固形分質量組成比が、黒鉛（導電剤量除く）：SBR：CMC=100：3：2となるように調製された。

【0018】上記S1-1～S1-3スラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に、各面の活物質層厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥した後、充填密度が $1.6\text{ g}/\text{cc}$ となるように圧縮し電極板となした。なお、充填密度は、気泡痕が認められた活物質層部分を除いて測定した値である。この電極板を所望の大きさに切断し、 110°C で2時間真空乾燥して本発明電池用の負極板S1～S3を作製した。

【0019】ここで、気相成長炭素繊維（VGCF：Vapor-Grown Carbon Fibers）とは、水素等をキャリアガスとして用いベンゼンなどの炭化水素系の蒸気を 1000°C 以上に加熱した反応炉内に送り込み、鉄微粒子などを触媒として基板上に繊維を成長させる方法で作られた炭素繊維をいう。

【0020】また、導電性炭素粉末である気相成長炭素繊維の比表面積は窒素ガスを用いたBET法で測定し、繊維径および繊維長は、顕微鏡下で測定した値の平均値である。また、黒鉛粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製；SALD-2000J）を用いて測定した値である。

【0021】〈非水電解液〉非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比50/50で混合し、この混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル濃度に溶かした溶液を用いた。

【0022】〈セパレータ〉セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0023】〈電池の組み立て〉上記正極板と負極板A1～A3とを両者の間にセパレータを介在させて捲回し渦巻電極体となし、これを金属製円筒缶に収納した後、上記非水電解液を注液し、第一実施例群にかかる実施例1-1～1-3の円筒型非水電解質二次電池（AAサイズ、放電容量：600mAh）を作製した。なお、実施例1-1～1-3の各々は、負極への導電性炭素粉末（気相成長炭素繊維）の添加量が相違しており、各々の被覆黒鉛粒子に対する導電性炭素粉末の添加量は、実施例1が1%、実施例2が5%、実施例3が10%である。

【0024】（比較例1-1～1-2）負極中の被覆黒*

	*導電性炭素粉末添加量 (%)	負極比抵抗 ρ (mΩ・cm)	大電流放電特性 (2C/1C 比, %)	サイクル特性 (300cycle 後容量比, %)
比較例 1-1	0	200	58	50
実施例 1-1	1	50	80	75
実施例 1-2	5	10	85	85
実施例 1-3	10	8	85	80
比較例 1-2	12	8	85	70

(*VGCF; 繊維径 0.15μm、繊維長 20μm、比表面積 13m²/g、

比抵抗 0.3mΩ・cm)

【0027】表1において、導電性炭素粉末の添加量が増加するに従って電極の比抵抗が顕著に小さくなり、これに伴って2C/1C放電容量比（大電流放電特性）や300サイクル容量比（サイクル特性）が大きくなる傾向が認められた。但し、負極活物質に対する導電性炭素粉末の添加量が12質量%（比較例1-2）となると、1～10質量%の場合（実施例1-1～1-3）よりもサイクル特性が悪くなる傾向が認められた。

【0028】以上の結果から、被覆黒鉛粒子からなる負極活物質に対して導電性炭素粉末を1～10質量%の割合で添加し、より好ましくは5～10質量%添加すると、電池の大電流放電特性とサイクル特性の双方を顕著に改善できることが判る。

【0029】なお、導電性炭素粉末の添加によりこのような効果が得られるのは、導電性炭素粉末が負極活物質粒子の間に存在して、活物質粒子相互間の導電パスとして作用する結果、負極板全域で円滑かつムラなく電気化学反応が進行するためであると考えられ。他方、導電性炭素粉末の添加量が12質量%の比較例1-2において、電池のサイクル容量比が低下したのは、導電性炭素粉末自体もリチウムイオンの吸蔵・放出に関与してお

*鉛粒子に対する気相成長炭素繊維の添加量を0%（比較例1-1）または12%（比較例1-2）としたこと以外については、実施例1-1～1-3と同様にして比較例1-1～1-2にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【0025】〈電池特性試験〉上記した各電池について、雰囲気温度25℃において、充電電流1C（600mA）で4.1Vまで充電した後、4.1Vの定電圧充電（10mA cut）で充電を行い、その後、1Cまたは2C（1200mA）で2.75Vまで放電し、このときの放電容量を測定した。また、大電流放電特性を調べるため、放電電流1Cにおける放電容量と2Cにおける放電容量の比を測定した。また、1Cで充放電を300サイクル行い、初期の放電容量に対する300サイクル後の放電容量比率を測定した。更に、これらの電池に使用した各負極板の比抵抗を、直流四端子法により測定した。これらの結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

り、導電性炭素粉末自体のこの能力もサイクル劣化するので、相対的に導電性炭素粉末の割合が大きい比較例1-2においては、導電性炭素粉末自体の劣化が電池のサイクル容量比の低下として現出したものと考えられる。

【0030】《第二実施例群》第二実施例群においては、導電性炭素粉末である気相成長炭素繊維の諸特性の違いが、電池の大電流放電特性およびサイクル特性に及ぼす影響を調べた。

【0031】（実施例2-1）導電性炭素粉末として、平均繊維径0.3μm、平均繊維長30μm、繊維比抵抗0.3mΩ・cm、繊維比表面積10m²/gである気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質量%添加して負極板を作製したこと以外は、上記実施例1-1～1-3と同様にして実施例2-1の電池を作製した。この電池の負極の比抵抗は、12mΩ・cmであった。

【0032】上記繊維比抵抗は、炭素繊維の集合物1gを50Kg/cm²で加圧しプレート状とし、負極の比抵抗の場合と同様にして直流四端子法で測定した。

【0033】（実施例2-2）導電性炭素粉末として、平均繊維径0.15μm、平均繊維長20μm、繊維比

抵抗 $0.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、繊維比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ である気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質量%添加して負極板を作製したこと以外は、上記実施例1-1~1-3と同様にして実施例2-2の電池を作製した。この電池の負極の比抵抗は、 $10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。なお、この電池は、上記実施例1-2と同一内容である。

【0034】（実施例2-3）導電性炭素粉末として、平均繊維径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維比抵抗 $0.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、繊維比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ である気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質量%添加して負極板を作製したこと以外は、上記実施例1-1~1-3と同様にして実施例2-3の電池を作製した。この電池の負極板の比抵抗は、 $7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0035】（比較例2-1）導電性炭素粉末として、平均繊維径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維比抵抗 $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、繊維比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ である気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質*

*量%添加して負極板を作製したこと以外は、上記実施例1-1~1-3と同様にして比較例2-1の電池を作製した。この比較例電池の負極板の比抵抗は、 $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0036】（比較例2-2）導電性炭素粉末として、平均繊維径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維比抵抗 $15\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、繊維比表面積 $7\text{ m}^2/\text{g}$ である気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質量%添加して負極板を作製したこと以外は、上記実施例1-1~1-3と同様にして比較例2-2の電池を作製した。この比較例電池の負極板の比抵抗は、 $40\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0037】以上で作製した各電池について、上記実施例1-1~1-3の場合と同様にして2C/1C放電容量比および300サイクル後容量比を測定した。この結果を表2に一覧表示した。

【0038】

【表2】

	VGCF の特性				電池特性		
	平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (μm)	繊維比抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	繊維比表面積 (m^2/g)	負極比抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	大電流放電特性 (2C/1C比,%)	サイクル特性 (300cycle後容量比,%)
比較例2-1	2	100	50	3	50	60	55
比較例2-2	1.5	50	15	7	40	65	60
実施例2-1	0.8	30	0.3	10	12	85	85
実施例2-2	0.15	20	0.3	13	10	85	85
実施例2-3	0.1	10	0.2	50	7	90	87

(VGCF 添加量 ; 5 % 固定)

【0039】表2において、気相成長炭素繊維（導電性炭素粉末）の比表面積と電池特性の関係をみると、気相成長炭素繊維の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である実施例2-1~2-3は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比較例2-1、2-2における場合よりも大電流放電特性およびサイクル特性が顕著に優れていた。この結果から、気相成長炭素繊維の比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とする必要があることが判る。また、同質の繊維においては、その比表面積の大小は概ね繊維径の大小に直結している。したがって、表2の結果は、平均繊維径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素繊維であると大電流放電特性やサイクル

特性を顕著に向上させることができることを意味している。

【0040】また、表2の結果より、少なくとも平均繊維径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で、かつ平均繊維長が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の炭素繊維であると確実に上記電池特性を改善できることが判る。

【0041】なお、導電性炭素粉末の比表面積が電池特性に影響を与える理由は次のように考えられる。比表面積が小さい粉末は、径の大きな粒子で組成されているので、単位質量当たりの粒子数（粉末個数）が少なくなるが、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい粉末であると、

負極活物質である被覆黒鉛粒子と導電性炭素粉末との接触点が過少になり、負極内で十分な導電パスを形成できなくなる。このため比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の導電性粉末を添加しても十分な作用効果が得られない。他方、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、良好な導電パスが形成されると共に、電解液の浸透性をも向上するため、顕著に電池特性が改善されるものと考えられる。

【0042】《第三実施例群》第三実施例群においては、被覆黒鉛粒子を作製する際の焼結温度を 1500°C 、 1300°C 、 1100°C 、 1000°C 、 900°C 、 700°C に変え、No. A～Gの7通りの被覆黒鉛粒子を作製した。このNo. A～G粒子の I_{1360}/I_{1580} を第一実施例群の場合と同様に測定するとともに、これらの被覆黒鉛粒子を用いて上記実施例1～2と同様にして実施*

*例3-1～3-3、及び比較例3-1～3-4を作製した。また、上記No. A～Gの被覆黒鉛粒子のみを用い、導電性炭素粉末を添加しない比較例3-5～3-11を作製した。そして、これらの電池の負極比抵抗と300サイクル後容量比（サイクル特性）を調べた。これらの諸条件と結果を表3に一覧表示した。

【0043】なお、導電性炭素粉末としては、平均繊維径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維比抵抗 $0.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、繊維比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ である気相成長炭素繊維を用い、これを前記被覆黒鉛粒子に対し5質量%添加した。

【0044】

【表3】

被覆粒子 No.	被覆黒鉛粒子の特性			電池特性		
	焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	I_{1360}/I_{1580}	1580 cm^{-1} 半値幅	*5%添加 負極の比 抵抗 ρ ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	300cycle 後容量比%	
					*0%添加 の場合	*5%添加 の場合
A	1500	0.10	15	5 (10)	73 (比 3-5)	75 (比 3-1)
B	1300	0.15	17	8 (50)	68 (比 3-6)	78 (比 3-2)
C	1100	0.17	19	10 (140)	58 (比 3-7)	85 (実 3-1)
D	1000	0.20	23	10 (200)	50 (比 3-8)	85 (実 3-2)
E	900	0.23	28	20 (400)	47 (比 3-9)	80 (実 3-3)
F	700	0.25	30	100 (800)	45 (比 3-10)	60 (比 3-3)
G	500	0.30	33	200 (1100)	43 (比 3-11)	58 (比 3-4)

(*VGCF、括弧内は0%添加の場合の比抵抗)

【0045】表3において、高温で焼成を行った被覆粒子A (1500°C) およびB (1300°C) については、導電性炭素粉末を添加しない電池についても300サイクル後容量比が比較的大きく、5質量%添加のものと大差なかった。これは高温で焼成された被覆黒鉛粒子は被覆層の結晶化度が高いため、負極中に導電性炭素粉末を添加しなくとも被覆黒鉛粒子のみで良好な導電性が確保できるためである。他方、低温で焼成を行った被覆粒子F (700°C) およびG (500°C) については、未添加における負極比抵抗が大きいが、導電性炭素粉末を添加しても十分な改善が得られず、300サイクル後容量比が小さかった。これは、焼成温度が 700°C 以下になると、炭化が不十分となり被覆層の導電性が過小となるため、導電性炭素粉末を添加したとしても十分な導電性が確保できなくなるためであると考えられた。

【0046】これに対し焼成温度が 1100°C ～ 900°C の被覆粒子C～Eについては、導電性炭素粉末の添加効果が顕著に発揮された。すなわち、300サイクル後

容量比が $58\sim 47$ （無添加時）から $85\sim 80$ （5質量%添加時）に向上した。ここで、 L_c 値が $150\text{ }\text{\AA}$ 以上、 d 値が $3.38\text{ }\text{\AA}$ 以下の黒鉛を主材とする被覆黒鉛粒子の被覆層の結晶化度は、 I_{1360}/I_{1580} と 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅で規定でき、表3に示す結果から、 $I_{1360}/I_{1580}=0.17\sim 0.23$ 、 1580 cm^{-1} におけるピーク半値幅 $=19\sim 28$ で特徴づけられる被覆黒鉛粒子である場合において、導電性炭素粉末の添加が顕著に有効であることが判る。

【0047】なお、アルゴンレーザーラマン分光測定における波長 1580 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、グラファイト構造に起因するピークであり、波長 1360 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、グラファイト構造の乱れから生じるピークと考えられ、これらのピーク比の大きさは被覆炭素材料層の結晶化度の大きさを表している。

【0048】（その他の事項）本発明において使用できる非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メ

チルスルホラン, 2, 4-ジメチルスルホラン, 3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン, γ -ブチロラクトン, ジメチルカーボネート, ジエチルカーボネート, エチルメチルカーボネート, メチルプロピルカーボネート, ブチルメチルカーボネート, エチルプロピルカーボネート, ブチルエチルカーボネート, ジプロピルカーボネート, 1, 2-ジメトキシエタン, テトラヒドロフラン, 2-メチルテトラヒドロフラン, 1, 3-ジオキサラン, 酢酸メチル, 酢酸エチル等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0049】また、本発明において使用できる非水電解液用の溶質としては、例えば LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, LiClO_4 などが挙げられる。

【0050】更に、ポリマー電解質、ポリマー電解質に非水電解液を含浸させたようなゲル状電解質、固体電解質も用いることができる。

【0051】また、正極活物質としては、例えばマンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを少なくとも一種含む金属酸化物などが挙げられる。

【0052】また、負極用結着剤としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタ*

*コン酸, フマル酸, マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸などが挙げられる。

【0053】また、負極用増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどが挙げられる。

【0054】また、本発明においては、被覆黒鉛粒子の主材として実施例で使用したリン片状天然黒鉛に代えて人造黒鉛を用いることもでき、これらの黒鉛の形状は特に限定されない。例えば球状、棒状、繊維状、板状などどのような形状でもよい。

【0055】また、導電性炭素粉末としては、気相成長炭素繊維が好ましいものの、これに限定されるものではない。例えば黒鉛粉末や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の粒状炭素系物質をも使用することができる。

【0056】

【発明の効果】以上で説明したように、結晶化度の低い炭素質を被覆層とする被覆黒鉛粒子を負極活物質として用いると、電池の高容量化を図ることができるが、その一方で、大電流放電特性やサイクル特性が低下するというデメリットを生じる。本発明によるとこのようなデメリットを改善でき、被覆黒鉛粒子の長所を引き出すことができる。したがって、本発明によると、大電流放電特性やサイクル特性に優れた高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK02 AK03
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ08 DJ15 DJ17
EJ04 HJ01 HJ04 HJ05 HJ07
HJ13 HJ20
5H050 AA07 AA08 AA12 BA17 CA02
CA08 CB08 DA03 DA09 DA10
EA00 EA09 FA00 FA16 FA18
FA19 GA02 GA10 GA22 HA01
HA04 HA05 HA07 HA13 HA17